

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-017709

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl.

C08L 1/26
H01M 6/18
H01M 10/40
// C08F290/02
C08G 18/64
C08G 18/81
C08L 33/20

(21)Application number : 08-173867

(71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 03.07.1996

(72)Inventor : TAKIYAMA EIICHIRO
MATSUI FUMIO
OGIWARA KAZUE

(54) COMPOSITION CAPABLE OF FORMING SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of forming a handleable gel electrolyte, even when containing a large amount of a solvent, compatible with lithium compounds, not depositing a lithium electrolyte dissolved in a solvent, capable of forming a crosslinked structure and capable of forming a solid electrolyte.

SOLUTION: This composition capable of forming a solid electrolyte comprises 100 pts.wt. of an unsaturated ethyl cellulose obtained by reacting 1 mole of the residual hydroxyl group of ethyl cellulose with 0.01-1 mole of the isocyanate group of an unsaturated monoisocyanate, 10-100 pts.wt. of (meth) acrylonitrile, a lithium compound in an amount of 1-50 pts.wt. per 100 pts.wt. of the total amount of the unsaturated ethyl cellulose and the (meth)acrylonitrile, and 10-1000 pts.wt. of a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17709

(43)公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 1/26	LAN		C 0 8 L 1/26	LAN
H 0 1 M 6/18			H 0 1 M 6/18	E
10/40			10/40	B
// C 0 8 F 290/02	MRM		C 0 8 F 290/02	MRM
C 0 8 G 18/64	NER		C 0 8 G 18/64	NER
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-173867

(22)出願日 平成8年(1996) 7月3日

(71)出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72)発明者 滝山 栄一郎

神奈川県鎌倉市西鎌倉4-12-4

(72)発明者 松井 二三雄

神奈川県横浜市金沢区並木1-16-2-503

(72)発明者 荻原 和重

群馬県佐波郡赤堀村間野谷608-2

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 固体電解質が形成可能な組成物

(57)【要約】

【課題】 (1) 多量の溶剤を含んでも取り扱い可能なゲル電解質となり；(2) リチウム化合物と相溶性があり、溶剤に溶解したリチウム電解質を析出させず；

(3) 架橋構造の形成が可能である；固体電解質が形成可能な組成物の提供。

【解決手段】 (a) エチルセルロースの残存ヒドロキシ基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.01~1モルを反応させて得られる不飽和エチルセルロース100重量部に対し、(b) アクリロニトリルを10~1000重量部を配合し、さらに(c) 不飽和エチルセルロースとアクリロニトリルとの合計100重量部に対して、リチウム化合物を1~50重量部、および(d) 溶剤を10~1000重量部を配合してなる固体電解質が形成可能な組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エチルセルロースの残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.01~1モルを反応させて得られる不飽和エチルセルロース100重量部に対し、

(b) (メタ)アクリロニトリルを10モル%以上含むモノマー成分10~1000重量部を配合し、さらに

(c) 前記不飽和エチルセルロースと前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を1~50重量部、および

(d) 前記不飽和エチルセルロースと前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を溶解可能な溶剤を10~1000重量部を配合してなる固体電解質が形成可能な組成物。

【請求項2】 (a) 不飽和エチルセルロース100重量部に対し、(b) モノマー成分100~300重量部を配合し、さらに(c) 前記不飽和エチルセルロースと前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を3~20重量部、および(d) 前記不飽和エチルセルロースと前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を溶解可能な溶剤を100~800重量部を配合してなる請求項1に記載の固体電解質が形成可能な組成物。

【請求項3】 エチルセルロースの残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.1~0.5モルを反応させて得られる不飽和エチルセルロースが使用される請求項1または2に記載の固体電解質が形成可能な組成物。

【請求項4】 リチウム化合物が、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 および LiCF_3SO_3 からなる群から選択された少なくとも1種である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の固体電解質が形成可能な組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主としてフィルム電池に利用できる固体電解質が形成可能な組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術および課題】従来、固体電解質として、ポリエチレングリコール成分を有するポリマーを得る試みが盛んに行われている。例えば、ポリエチレングリコール自体や、ポリエチレングリコール成分を有するモノマーあるいはウレタン化ポリマーを、重合または重付加等により高分子量化させることにより、機械的物性を向上させ、反面、結晶化に伴う導電性の低下をも防止し、実用性のあるポリマーを得ようとしている。

【0003】しかしながら、ポリエチレングリコール類を一成分とするポリマー類は、本質的に水溶性あるいは親水性であって、リチウム電池に要求される非水系化レベルの含水量とすることが著しく困難である上、得られ

るポリマーのフィルム強度は、非結晶性を前提とする限り、低いものにならざるを得ない。

【0004】加えて、ポリエチレングリコール成分は、粘着性、接着性に乏しいので、電極との接触に工夫が必要とされる。

【0005】この他にも、最近ゴム質ポリマー同士のブレンド系に、リチウム化合物を溶解した溶剤溶液を含浸させて固体電解質を得る方法も提案されている。

【0006】本発明者らは、良好なイオン導電性を有する固体電解質について検討を重ねてきたが、単にポリマーとリチウム化合物との併用では、目的とする導電性を得ることは困難であり、架橋ポリマーにイオンのキャリアとなる溶剤を含浸させた、いわゆるゲル状の電解質

(以下、ゲル電解質と略称する)でなければ目的を達成することが難しいことを知るに至った。この場合、フィルムの取り扱い上、ゲルの強度をできる限り強くしながら、しかも多量の溶剤を含ませることが良好な導電性を得る上で必須なことも判明した。矛盾する両者の性質、すなわち多量の溶剤を含みながら極力ゲルの強度をあげることを両立させるためには、ゲルを構成するポリマーが大きな機械的強度を有していることが基本であって、その上にポリマーは網目の粗い架橋構造、すなわちポリマーの架橋間隔を広くして必要な架橋密度とし、加えて架橋部分も十分な強さをもっていることが必要であることも分かった。すなわちゲル電解質として要求されるポリマーの性質は、次のように要約される。

【0007】(1) 多量の溶剤を含んでも取り扱い可能なゲルを形成するポリマーであること。

(2) リチウム化合物と相溶性があり、溶剤に溶解したリチウム電解質を析出させないこと。

(3) 架橋構造の形成が可能なこと。

【0008】本発明は、上記のようなゲル電解質に要求されるポリマーの性質を十分に満たす固体電解質が形成可能な組成物を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、不飽和エチルセルロースおよび特定組成のモノマー成分をグラフト共重合させるステップを導入することで上記目的を達成できることを見だし、本発明を完成することができた。なお、本発明に使用されるポリマーは、高極性グループに属し、スチレン・ブタジエン共重合ゴムのような低極性ではない。

【0010】すなわち本発明は、(a) エチルセルロースの残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.01~1モルを反応させて得られる不飽和エチルセルロース100重量部に対し、(b) (メタ)アクリロニトリルを10モル%以上含むモノマー成分10~1000重量部を配合し、さらに(c) 前記不飽和エチルセルロースと前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム

化合物を1～50重量部、および(d) 前記不飽和エチルセルロースと前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を溶解可能な溶剤を10～1000重量部を配合してなる固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。

【0011】また本発明は、(a) 不飽和エチルセルロース100重量部に対し、(b) モノマー成分100～300重量部を配合し、さらに(c) 前記不飽和エチルセルロースと前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を3～20重量部、および

(d) 前記不飽和エチルセルロースと前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を溶解可能な溶剤を100～800重量部を配合してなる前記の固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。

【0012】さらに本発明は、エチルセルロースの残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.1～0.5モルを反応させて得られる不飽和エチルセルロースが使用される前記の固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。

【0013】さらにまた本発明は、リチウム化合物が、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 および LiCF_3SO_3 からなる群から選択された少なくとも1種である前記の固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

(不飽和エチルセルロース) 本発明に用いられる不飽和エチルセルロースは、エチルセルロースの残存ヒドロキ

*シル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.01～1モルを反応させて得られるものである。

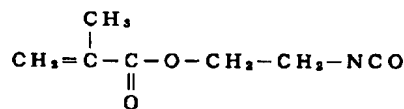
【0015】エチルセルロースは、セルロースのエチルエーテルであり、例えばダウ・ケミカル社から商品名“エトセル”として市販されてもいる。現在一般に市販されているエチルセルロースは、2置換体から3置換体の中間レベルのものであり、残存ヒドロキシル基は8～12モル%位とされる。

【0016】エチルセルロースに不飽和基を導入する不飽和モノイソシアナートとしては、次の種類が挙げられる。

【0017】(イ) イソシアナート基と(メタ)アクリロイル基とを同一分子中に有する不飽和イソシアナート。例えば次式で示されるイソシアナートが挙げられる。

【0018】

【化1】

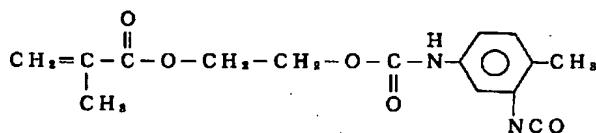
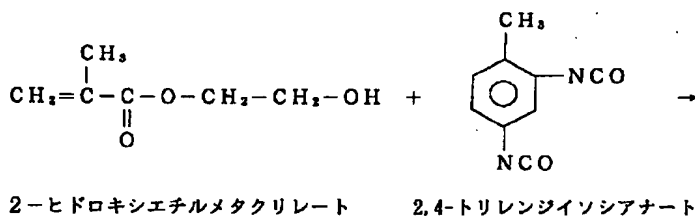


(イソシアナートエチルメタクリレート)

【0019】(ロ) ジイソシアナートのイソシアナート基と不飽和モノアルコールのヒドロキシル基との当量の反応生成物。例えば次式で示されるイソシアナートが挙げられる。

【0020】

【化2】



【0021】この場合、ジイソシアナートには2個のイソシアナート基の反応性の異なるタイプ、例えば2,4-トリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等が好適である。

【0022】エチルセルロースおよび不飽和イソシアナートの使用割合は、ヒドロキシル基1モルに対して、イソシアナート基0.01～1モル、好ましくは0.1～

0.5モルがよい。0.01モル未満ではグラフトポリマーの形成が困難となる傾向があり、重合速度も低下することがある。また、架橋密度も低下して、ゲルとはならず可溶性ポリマーとなることがある。

【0023】エチルセルロースおよび不飽和イソシアナートの反応は、両者が溶解可能であり、且つリチウム化合物も溶解可能であり、さらに両者の活性基と反応性の

ないタイプに溶解して行われる。なお、この場合に使用される溶剤の使用量は、下記で説明する“リチウム化合物を溶解可能な溶剤”の一部分として考慮される。

【0024】(モノマー成分) 不飽和エチルセルロースとグラフト共重合して架橋し、自らも架橋ポリマーの成分となるモノマー成分は、(メタ) アクリロニトリルが好適である。理由は必ずしも明らかではないが、ニトリル基とリチウム化合物のアニオン部分との溶媒和も考えられる。

【0025】モノマー成分の配合割合は、不飽和エチルセルロース100重量部当たり10~1000重量部、好ましくは100~300重量部がよい。10重量部未満ではグラフト化が不十分で、不飽和エチルセルロースの架橋構造ができず、溶剤を共存させたときにポリマーの溶解ないし弱いゲルにしかならない。逆に1000重量部を超えると、溶剤に溶解し難くなる傾向があり、強く取り扱いに優れたゲル電解質を形成させることが困難となる。

【0026】モノマー成分は、(メタ) アクリロニトリル単独でもよいが、導電性を損なわずに溶剤への溶解性を増加させるために、他のモノマーを共重合させることも可能である。この場合の(メタ) アクリロニトリルのモル%は、少なくともモノマー成分に対して10モル%以上必要である。他のモノマーとしては、例えば(メタ) アクリル酸エステル類等が挙げられる。

【0027】(リチウム化合物) 本発明に用いるリチウム化合物は、とくに制限を加える必要はないが、導電性および溶剤に対する溶解性を考慮すると、実用的には、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 等のリチウム化合物が挙げられる。

【0028】リチウム化合物の配合割合は、不飽和エチルセルロースとモノマー成分との合計100重量部に対し、1~50重量部、好ましくは3~20重量部がよい。1重量部未満では導電性の発現が十分ではなく、逆に50重量部を超えて配合しても導電性は増加せず、かえって低下する場合がある。

【0029】(リチウム化合物を溶解可能な溶剤) さらに本発明においては、リチウム化合物を溶解し、ゲル電解質を形成させるためのリチウム化合物を溶解可能な溶剤(以下、単に溶剤ということがある)が必要である。好適に使用される溶剤の種類を以下に記載する。

【0030】(i) カーボネート類
エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1-ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート；

(ii) エステル類
ギ酸メチル、 γ -ブチロラクトン；

(iii) エーテル類
テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、ジメトキシエタン、ジエトキシ

エタン、エトキシメトキシエタン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル；

(iv) 含窒素溶剤

アセトニトリル、ジメチルアセトアミド；および

(v) 含硫黄溶剤

スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド。

もちろんこれら相互の併用も可能である。

【0031】これら溶剤の配合割合は、不飽和エチルセルロースおよびモノマー成分の合計100重量部に対し、10~1000重量部、好ましくは100~800重量部がよい。10重量部未満では導電性の発現が不十分なものとなり、1000重量部を超えて配合してもフィルム強度を著しく弱めて実用性が損なわれる。

【0032】本発明の組成物の調製は、上記各成分を所定量で配合し、公知の混合手段で混合することにより簡単にを行うことができる。

【0033】なお、不飽和エチルセルロースおよびモノマー成分のグラフト共重合は、リチウム化合物およびこれを溶解する溶剤とともに行うことができ、あるいはエチルセルロースおよびモノマー成分をグラフト共重合させ、得られたグラフト物を、リチウム化合物およびこれを溶解する溶剤に浸漬してゲル電解質を形成させてもよい。

【0034】モノマー成分を重合させるときは、ラジカル発生剤を共存させることができ、熱重合の場合には有機過酸化物、光開始剤あるいは光でゲル化させ、さらに加熱硬化するときなどの場合には、光反応開始剤と有機過酸化物との併用が好適である。有機過酸化物としては中温硬化型が便利であるが、低温分解型も利用でき、例えば過酸化ベンゾイル、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ビス(4- t -ブチルシクロヘキシル)パーオキシカーボネート、 t -ブチルパーオキシオクトエート、ジ- t -ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。また、光開始剤としては、とくに制限されないが、市販のものをそのまま利用することができる。例えばジメチルベンジルケタール、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、アシロホスフィンオキシド等が一般的に用いられる。光源も紫外線のみではなく、可視光、近赤外光等のエネルギー線も利用でき、有機過酸化物との併用も光ゲル化-加熱硬化といった面から望ましいものとなる。

【0035】さらに本発明の組成物の実用化に当たっては、目的を損なわない範囲で各種の添加剤、補強材、フィラー、着色剤を必要に応じて併用できることは勿論である。

【0036】得られた本発明の組成物を例えばフィルムの形状に成形するには、例えば所望の形状に合わせた型

内で各成分を重合させるか、あるいはフィルム状に照射でゲル化させ、後に所望の形状とした後、加熱硬化させてもよい。

【0037】

【作用】本発明者らは、鋭意検討を重ねたところ、エチルセルロースおよび（メタ）アクリロニトリルのグラフト共重合体が、頗る強靱なポリマーであり、これに多量の溶剤およびリチウム化合物を共存させても取り扱い可能なゲル状フィルムを形成し、イオン導電性を示すことを見だし、本発明を完成することができた。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。なお、以下の例において、（メタ）アクリロニトリルおよびリチウム化合物を溶解可能な溶剤は、モレキュラーシーブを用いて水分量50ppm以下に脱水したものを用いた。

【0039】実施例1～5

攪拌機、還流コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1リットルセパラブルフラスコに、エチルセルロース*

*（米ダウ・ケミカル社製、商品名エトセルSTD-100）を300g、プロピレンカーボネート（三菱化学社製電池グレード）を400g仕込み、溶解した後、不飽和イソシアナートとしてイソシアナートエチルメタクリレート（昭和電工社製、商品名MOI）6.0g、ジブチル錫ラウレート0.3gを加え、乾燥空气中60～65℃で3時間反応すると、赤外分析の結果、遊離のイソシアナート基は完全に消失したことが確認された。計算上はエチルセルロース15分子に対して、1個の不飽和イソシアナート基が反応したことになる。さらにアクリロニトリル300gを加えた。これを溶液（A）とした。表1に示す配合割合でリチウム化合物並びに溶剤を添加し、有機過酸化化物も加えて白金電極間で0.5mm間隔に注型し、窒素気流中、60℃2時間、80℃2時間、さらに100℃2時間重合した後、交流インピーダンス法（1MHz）で導電性を測定した。結果を併せて表1に示す。

【0040】

【表1】

表 1

（配合は重量部）

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
溶液（A）	100	100	100	100	100
プロピレンカーボネート	260	160	160	160	160
γ-ブチロラクトン	—	100	—	—	—
ジメチルエタノール	—	—	100	—	—
アセトニトリル	—	—	—	100	—
メタノール	—	—	—	—	100
パーカドックス#16*	2	2	2	2	2
LiClO ₄	34	34	34	34	34
導電性 (s/cm)	2.3×10 ⁻⁴	3.1×10 ⁻⁴	4.8×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻⁴	5.3×10 ⁻⁴

注) * パーカドックス#16とは、化薬ヌーリー社製の商品名であり、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシカーボネートである。

フィルム厚み 0.54～0.61mm

フィルム強度 1020～1160g/cm²

フィルム性状 軟らかい“こんにゃく状”

【0041】実施例6～10

攪拌機、還流コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1リットルセパラブルフラスコに、エチルセルロース（米ダウ・ケミカル社製、商品名エトセルMED-70）を200g、プロピレンカーボネート（三菱化学社

製電池グレード）を400g、不飽和イソシアナート（2,4-トリレンジイソシアナート1モルと2-ヒドロキシプロピルメタクリレート1モルとの付加反応生成物）11g、ジブチル錫ラウレート0.1gを加え、65～70℃で5時間反応すると、赤外分析の結果、遊離の

イソシアナート基は完全に消失したことが確認された。計算上はエチルセルロース10分子に対して、1個の不飽和イソシアナート基が反応したことになる。これにアクリロニトリル100gおよびイソボルニルアクリレート100gを加えた。これを溶液(B)とした。表2に示す配合割合でリチウム化合物並びに溶剤を添加し、有機過酸化化物も加えて白金電極間で0.5mm間隔に注型 *

*し、窒素気流中、60℃2時間、80℃2時間、さらに100℃2時間重合した後、交流インピーダンス法(1MHz)で導電性を測定した。結果を併せて表2に示す。

【0042】

【表2】

表 2

(配合は重量部)

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
溶液(B)	100	100	100	100	100
プロピレングリコール	250	100	100	100	100
γ-ブチロラクトン	—	150	—	—	—
ジメチルケトン	—	—	150	—	—
アセトニトリル	—	—	—	150	—
スルホラン	—	—	—	—	150
パーフルオロス#16	2	2	2	2	2
LiBF ₄	35	35	35	35	35
導電性 (s/cm)	2.4×10 ⁻⁴	3.1×10 ⁻⁴	3.7×10 ⁻⁴	4.1×10 ⁻⁴	4.9×10 ⁻⁴

注) フィルム厚み 0.53~0.62mm
 フィルム強度 680~1190g/cm²
 フィルム性状 軟らかい“こんにゃく状”

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、(1)多量の溶剤を含んでも取り扱い可能なゲル電解質となり得；(2)リチウ

30※ウム化合物と相溶性があり、溶剤に溶解したリチウム電解質を析出させず；(3)架橋構造の形成が可能である；固体電解質が形成可能な組成物が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08G 18/81

C08L 33/20

識別記号

NFN

LJJ

庁内整理番号

FI

C08G 18/81

C08L 33/20

NFN

LJJ

技術表示箇所